ÜBER

SULFO- UND NITRO-DERIVATE

DES

(2) BROMPARACYMOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ADOLF CHRIST

AUS

FRANKFURT a. MAIN.

AGAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1887.

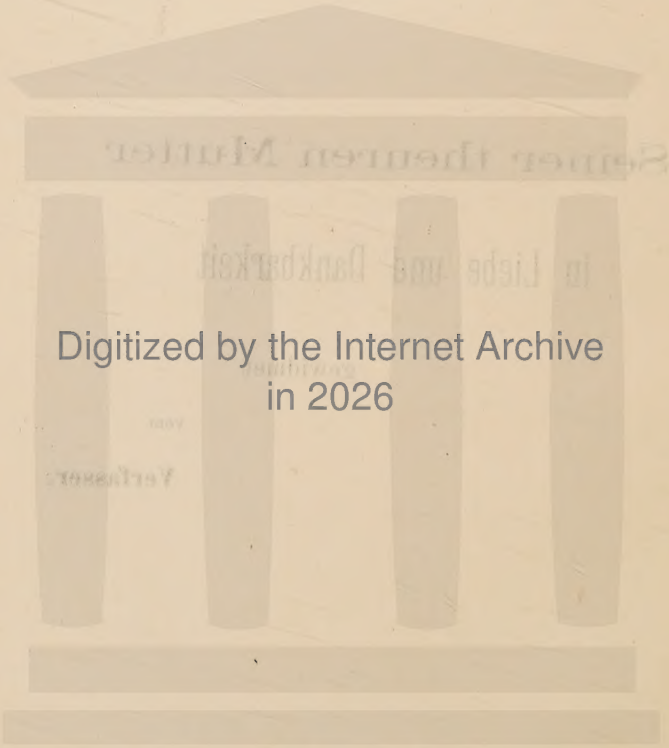
Seiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0153

Die Homologen des Benzols werden dargestellt durch Substitution von Alkylen an Stelle von Wasserstoff. Von der Anzahl dieser eintretenden Gruppen, ihrer Stellung zu einander und von ihrer chemischen Struktur, ist die Zahl der entstehenden Isomeren abhängig. So lassen sich bei gleichzeitiger Einführung einer Methylgruppe und einer Propylgruppe nicht weniger als 6 Isomere theoretisch ableiten, und zwar je nachdem die Normal- oder Isopropyl-Gruppe substituirt wird. Diejenigen dieser Kohlenwasserstoffe, welche die normale Propylgruppe enthalten, heissen Cymole, die anderen mit der Isopropyl-Gruppe haben die Bezeichnung Isocymole erhalten.

Von diesen 6 Isomeren sind alle bis auf das o-Isocymol bekannt, doch sind in jüngster Zeit Versuche zur Darstellung des letzten Kohlenwasserstoffes im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Die Darstellungsmethoden der 3 Cymole sind:

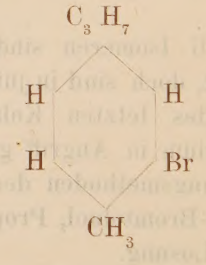
1. o-Cymol[1]) aus o-Bromtoluol, Propyljodid und Natrium in ätherischer Lösung.
   Siedepunkt: 181—182°C.
2. m-Cymol[2]) aus m-Bromtoluol, Propyljodid und Natrium.
   Siedepunkt: 176—177°C.
3. p-Cymol. Dieses Cymol ist das am längsten bekannte. Es wird dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentaoxyd auf Campher[3]); ferner aus p-Bromtolnol[4]), Jodpropyl und Natrium.
   Siedepunkt: 175°C.

[1]) Berliner Berichte 13.897.
[2]) Berliner Berichte 13.899.
[3]) Annalen 38.342.
[4]) Annalen 149.344.

Beim Lösen von p-Cymol in Schwefelsäure entstehen 2 Sulfonsäuren[1]) und zwar in vorwiegender Menge die sogenannte α Sulfonsäure, welche die Sulfongruppe in Orthostellung zur Methylgruppe enthält, und durch ihr, im Wasser ziemlich schwer lösliches, in glänzenden Blättchen mit mol. Wasser krystallisirendes Barytsalz characterisirt ist.

Die Herstellung eines einfach gebromten p-Cymols ist zuerst Landolph[2]) gelungen: und zwar durch direkte Einwirkung von Brom auf gut gekühltes p-Cymol in Gegenwart von Jod als Halogenüberträger.

Was die Stellung des Bromatomes in dieser Verbindung anbetrifft, so hat Gerichten[3]) nachgewiesen, dass es die Orthostellung zur Methylgruppe einnimmt. Sie entspricht daher dem Schema:



und ist als (2) Bromparacymol zu bezeichnen: Diese Schreibweise, den Ort der eintretenden Substituenten durch vorgesetzte Ziffern zu bezeichnen, ist zuerst von Professor Claus eingeführt worden, und auch ich habe diese Bezeichnungsart in nachstehender Arbeit angewandt, dabei ist für das p-Cymol $CH_3 = 1$ und $C_3 H_7 = 4$ ein für allemal angenommen.

---

[1]) Berliner Berichte 13.901.
[2]) Berliner Berichte V. 297.
[3]) Berliner Berichte 10. 2229.

Das Brom ist in dem (2) Brom p-Cymol mit äusserster Festigkeit gebunden, so dass es nicht gelingt, diese Verbindung mittelst Jodmethyl und Natrium in ätherischer Lösung in das entsprechende Dimethylpropylbenzol überzuführen.

Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf (2) Brom p-Cymol entsteht eine Bromtoluylsäure. (Schmp. 204).

Führt man in das p-Cymol 2 Bromatone ein, so lassen sich theoretisch 4 Bibromcymole[1]) ableiten, von denen aber bis jetzt nur ein einziges erhalten worden ist: Die Sulfonirung dieses Bibrom p-Cymols ist zuerst von Meyer[2]) ausgeführt worden.

Die interessanten Eigenschaften, welche die aus dem Bibromcymol erhaltene Sulfonsäure zeigt, gab nun Veranlassung auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf (2) Brom p-Cymol zu untersuchen, und die dabei entstehenden Sulfonsäuren näher zu studiren.

Darstellung des (2) Brom-p.-Cymols.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen benutze ich p.-Cymol, bezogen aus der Richter'schen Fabrik zu Freiburg, das den richtigen Siedepunkt von 175°C. zeigte.

Eine abgewogene Menge dieses Cymols wird mit etwa 10% des Gewichts an Jod versetzt, welches sich leicht mit dunkelvioletter Farbe löst.

---

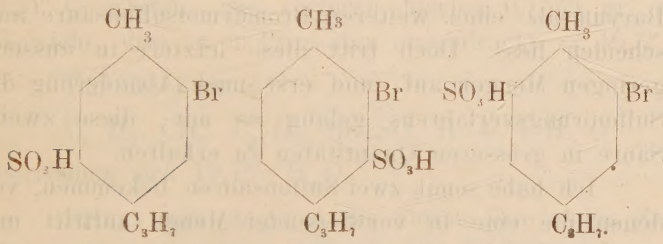
1) Berliner Bericht 1880. 902.
2) Freiburger Dissert.

Man stellt hierauf die ganze Masse in eine Kältemischung und lässt mittelst Tropftrichter nach und nach die berechnete Menge Brom einfliessen. Nach Vollendung der Reaction schüttelt man tüchtig mit Natronlauge aus, um das Jod und die gelöste Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Das Rohprodukt wird alsdann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen: eine Operation, die glatt und leicht von statten geht. Man erhält hierbei das Bromcymol als ein wasserhelles Oel, das jedoch noch weiter über Kali destillirt werden muss, um die in die Seitenketten bromirten Derivate zu zersetzen und wegzuschaffen.

Es bedarf alsdann nur noch einer wiederholten Fraktionirung, um das Bromcymol als eine helle, cymolartig riechende Flüssigkeit vom constanten Siedepunkt 228—229° C. zu erhalten.

Sulfonirung des (2) Brom-p.-Cymols.

Führt man in das (2) Bromcymol eine Sulfongruppe ein, so sind für diese a priori theoretisch 3 verschiedene Stellungen möglich:



Von diesen drei Sulfonsäuren habe ich zwei bei meinen Versuchen erhalten, die Dritte tritt dagegen, wenn überhaupt, höchstens in so geringen Mengen auf, dass sie sich nicht nachweisen lässt.

Von beiden Säuren ist es mir gelungen den absoluten Stellungsnachweis der Sulfongruppen zu liefern.

Zur Darstellung werden zu 20 gr. Bromcymol nach und nach 60 gr. Nordhäuser rauchende Schwefelsäure zugegeben, wobei sich der Eintritt der Reaktion sofort durch starke Wärmeentwicklung bemerkbar macht.

Nach dem Erkalten wird die Masse in ca. 200 gr. Wasser eingetragen, aus welcher Lösung die eine Sulfonsäure sich nach einigem Stehen in langen farblosen,

seidenglänzenden Nadeln und zwar, wie sich später gezeigt hat, fast quantitativ ausscheidet. Um festzustellen, ob in dieser Krystallisation nicht ein Gemisch verschiedener Bromcymolsulfonsäuren vorliege, führte ich die Gesammtausbeute in die Barytverbindung über, und unterwarf dieselbe wiederholt der fraktionirten Krystallisation; doch in allen Fällen resultirte immer wieder dieselbe Sulfonsäure.

Als ich aber die stark schwefelsaure, wässrige Lösung weiter untersuchte, aus welcher ursprünglich die rohe Bromcymolsulfonsäure auskrystallisirt war, fand sich, dass sich hieraus mittelst Baryumcarbonat das Baryumsalz einer weiteren Bromcymolsulfonsäure ausscheiden liess. Doch tritt diese letztere in äusserst geringen Mengen auf, und erst nach Abänderung des Sulfonirungsverfahrens gelang es mir, diese zweite Säure in grösseren Quantitäten zu erhalten.

Ich habe somit zwei Sulfonsäuren bekommen, von denen die eine in vorwiegender Menge auftritt und eine grosse Krystallisationsfähigkeit zeigt, während die andere Säure nur spurenweise auftritt, und sich meist nur als ein braunes, unkrystallinisches Oel abscheiden lässt. Ich bezeichne die erstere ihrer Structur nach, deren Nachweis weiter unten genauer erörtert werden soll, als (2) Bromparacymol (5) sulfonsäure, während die Stellungsbeziehungen der zweiten Säure der Bezeichnung (2) Bromparacymol (3) sulfonsäure entsprechen.

(2) Bromparacymol (5) sulfonsäure.

Die (2) Brom (5) sulfonsäure krystallisirt aus Wasser in zolllangen, farblosen Nadeln, die im Kry-

stallwasser bei 60° C. (uncorr.), wasserfrei aber bei 128° C. (uncorr.) schmelzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich, und wird sowohl in wasserhaltigem, wie wasserfreiem Zustande von Aether, in beträchtlicher Menge gelöst.

Um die krystallisirte Sulfonsäure vollkommen luftrocken zu machen, legte ich dieselbe einige Zeit zwischen Thonplatten: Sie behält hierbei vollkommen ihr farbloses, durchsichtiges Aussehen, und eine Krystallwasserbestimmung ergibt einen Gehalt von 4 Moleküle Wasser.

0,792 gr. Sulfonsäure wurden einige Zeit auf 120° C. erhitzt. Sie verloren hierbei 0,1535 gr. an Gewicht; dies ist in Prozenten ausgedrückt = 19,3%.

Für die Formel:

$C_6 H_2 . CH_3 . C_3 H_7, Br. SO_3 H + 4 H_2 O$

berechnen sich 19,7% $H_2 O$.

Bringt man dagegen die Sulfonsäure einige Zeit unter einen Exsiccator über conc. Schwefelsäure, so verändern die Krystalle ihr Aussehen, sie werden weiss und vollständig undurchsichtig. Eine Wasserbestimmung ergibt jetzt einen Gehalt von noch 3 Mol. Wasser.

0,57 gr. verloren beim Erhitzen auf 120° C = 0,0845 gr. $H_2 O$. Es berechnet sich hieraus = 14,8%

Für die Formel:

$C_6 H_2 . CH^3 . C_3 H_7 . Br. SO_3 H + H_2 O$

berechnen sich 15,5% $H_2 O$.

Brombestimmung.

Von der 3 Moleküle Wasser enthaltenden Sulfonsäure wurde eine Bestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt.

0,435 gr. Substanz wurden mit con. Salpetersäure und Silbernitrat in ein Rohr eingeschlossen, und dieses 7 Stunden auf 250° C. erhitzt. Die angewandte Menge ergab:

0,25 gr. Ag Br. = 0,10 gr. Br. = 22,9% Br.

Für die Formel:

$C_6 H_2 . CH_3 . C_3 H_7 . Br . SO_3 H - 3 H_2 O$.

berechnen sich 23,05% Br.

Schwefelbestimmung.

0,241 gr. entwässerte Säure wurden im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure 7 Stunden erhitzt. Die gebildete Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat bestimmt.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

0,164 gr. Ba SO_4 = 0,0225 gr. S = 10,51% S.

Für die Formel:

$C_{10} H_{12} Br . SO_3 H$

berechnen sich 10,9% S.

Um die (2) Bromcymol (5) sulfonsäure näher zu charakterisiren, habe ich eine Anzahl Salze davon hergestellt, welche sich sämmtlich durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

(2) Bromcymol (5) sulfonsaures Natrium.

$(C_6 H_2 . CH_3 . C_3 H_7 . Br . SO_3)_2 Na + 2 H_2 O.$

Darstellung: In eine wässerige Lösung der Sulfonsäure wurde Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion eingetragen. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sich das Natriumsalz in langen, seidenglänzenden Nadeln aus.

a. Krystallwasserbestimmung.

0.3572 gr. des angewandten Salzes verloren durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° C. 0,0387 gr. $H_2 O$.

Dies entspricht = 10,8% $H_2 O$.

Für die Formel:

$C_{10} H_{12} . Br SO_3 Na + 2 H_2 O$

berechnen sich 10,2% $H_2 O$.

b. Natriumbestimmung.

0,151 gr. des bei 120° C getrockneten Salzes gaben nach Ausglühen im Tiegel und vorsichtigem Abrauchen mit Schwefelsäure = 0,034 gr. $Na_2 SO_4$.

Dies entspricht:
= 0,01101 gr. Na = 7,29 % Na.

Für die Formel:

$C_{10} H_{12} Br . SO_3 Na$

berechnen sich 7,3% Na.

(2) Bromcymol (5) sulfonsaures Calcium.

$(C_6 H_2 . CH_3 . C_3 H_7 . Br . SO_3)_2 Ca + 8 H_2 O.$

Zu einer heissen wässerigen Lösung der Sulfonsaure wurde reiner kohlensaurer Kalk im Ueberschuss zugefügt, das überschüssige Carbonat nach erreichter Neutralisation abfiltrirt, und die Lösung bis zur genügenden Concentration eingedampft. Es scheidet sich dann bei langsamen Erkalten das Calciumsalz in weissen, platten Nadeln aus.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,7458 gr. des lufttrockenen Salzes wurden mehrere Stunden einer Temperatur von 120° C ausgesetzt und erlitten dabei einen Verlust von 0,1343 gr. $H_2 O$ = 18,0% $H_2 O$.

Für 8 Moleküle Wasser berechnen sich 18,5% $H_2 O$.

b. Calciumbestimmung,

0,184 gr. des wasserfreien Salzes wurden im Tiegel geglüht, und gaben beim Abrauchen mit con. Schwefelsäure = 0,0403 gr. $Ca SO_4$: Hieraus berechnet 0,0118 gr. Ca = 6,4%.

Für die Formel:

$$(C_{10 \quad 12} Br SO_3)_2 Ca$$

berechnen sich 6,41% Ca.

(2) Bromcymol (5) sulfonsaures Baryum.

$(C_6 H_2 CH_3 C_3 H_7 Br. SO_3)_2 Ba + 3 H_2 O.$

Dasselbe wurde dargestellt durch Zusatz von reinem Aetzbaryt zu der heissen Sulfonsäurelösung, darauf wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und die Lösung sodann abfiltrirt. Das Salz krystallisirt beim Erkalten der Lösung in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten Salzlösung kann man die Barytverbindung auch in Tafeln des rhombischen Systems erhalten.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,4025 gr. des lufttrockenen Salzes wurden mehrere Stunden auf 120° C. erhitzt, und verloren hierbei 0,027 5 gr. an Gewicht. Dies ergibt = 6,8% H_2O.

Für die Formel:

$(C_{10} H_{12} Br. SO_3)_2 Ba + 3 H_2 O.$

berechnen sich 6,9%. $H_2 O$.

b. Baryumbestimmung.

0,193 gr. des entwässerten Salzes wurden im Tiegel geglüht, und mit con. Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht. Dieselben ergaben

= 0,063 gr. Ba SO_4
= 0,037 gr. Ba = 19,1% Ba.

Für die Formel:

$$(C_{10}\,H_{12}\,Br.\,SO_3)_2\,Ba$$

berechnet sich ein Gehalt von 19,001% Ba.

---

(2) Bromcymol (5) sulfonsaures Kupfer.

$$(C_6\,H_2.\,CH_3.\,C_3\,H_7\,\,Br.\,SO_3)_2\,Cu + 8\,H_2O.$$

Zu der wässerigen Lösung der Sulfonsäure fügt man die berechnete Menge Kupfervitriol. Aus der heissen Flüssigkeit scheidet sich das Kupfersalz in langen grünlich gefärbten Krystallnadeln aus. Dieselben werden beim Erhitzen auf 120° C. völlig weiss.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,684 gr. des trockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C. = 0,128 gr. an Gewicht: In Prozenten ausgedrückt = 18,7% H_2O.

Für die Formel:

$$(C_{10}\,H_{12}\,Br.\,SO_3)_2\,Cu + 8\,H_2O$$

berechnen sich 18,2% H_2O.

b) Kupferbestimmung.

0,171 gr des wasserfreien Salzes wurden im Tiegel geglüht, dann mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure abgerauht, und das gebildete Kupfernitrat durch Glühen in Oxyd übergeführt. Ich erhielt hierbei

0,021 gr. CuO = 0,016 gr. Cu = 9,3% Cu.

Für die Formel:

$$(C_{10}\ H_{12}\ Br\ SO_3)_2\ Cu$$

berechnet sich ein Gehalt von 9,7% Cu.

(2) **Bromcymol (5) sulfonsaures Blei.**

Dieses Salz wurde dargestellt durch Sättigung einer Sulfonsäurelösnug mittelst kohlensaurem Blei und Abfiltriren des überschüssigen Bleicarbonats. Das Salz krystallisirt aus wässeriger Lösung in kurzen, seidenglänzenden Nadeln

Krystallwasserbestimmung.

0,229 gr des Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C. 0,025 gr. = 10,9% H_2O.

Für die Formel:

$$(C_{10}\ H_{12}\ Br\ SO_3)_2\ Pb + 5\ H_2O$$

berechnen sich 10,2% H_2O.

(2) Bromcymol (5) sulfonsaures Silber.

Die Silberverbindung wurde erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Silbernitrat zu einer wässerigen Lösung des Natronsalzes. Sie ist in Wasser verhältnismässig leicht löslich, und lässt sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen, weissen Nädelchen gewinnen, die in reinem Zustande ziemlich lichtbeständig sind.

Auf eine Krystallwasserbestimmung musste ich in diesem Falle verzichten, da die Substanz bei 80° C. schon Zersetzung erlitt.

(2) Bromcymol (5) sulfonchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 gr. der entwässerten Sulfonsäure mit einem kleinen Ueberschuss, als die berechnete Menge, Phosphorpentachlorid in einer Schale zusammen gerieben: Die Reaktion tritt sofort ein, die Masse erwärmt sich stark und nimmt einen breiartigen Zustand an.

Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, wird Aether übergegossen und so das Sulfonchlorid in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wird dann im Scheidetrichter mit etwas Wasser versetzt, und tüchtig durchgeschüttelt, um das bei der Reaktion gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören. Die ätherische Lösung wird hierauf von der wässerigen getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet, und zum Verdunsten gebracht. Man erhält

das Sulfonchlorid alsdann in grossen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 82° C (uncor.) zeigen.

(2) Bromcymol (5) sulfamid.

Man leitet in eine ätherische Lösung des Sulfonchlorides solange trockenes Ammoniakgas ein, als noch eine Ausscheidung von Chlorammonium erfolgt. Man befreit die ätherische Lösung vom Chlorammonium durch Filtration und lässt eindunsten.

Das Sulfamid krystallisirt, besonders aus Alkohol, in farblosen, konzentrisch gruppirten Nadeln; und zeigt einen Schmelzpunkt von 195° C. (uncorr.)

---

(2) Bromcymol (3) sulfonsäure.

Schon beim Sulfoniren des Bromcymols bei gewöhnlicher Temperatur hatte es sich gezeigt, dass neben der obenbeschriebenen Sulfonsäure noch eine zweite Säure entsteht, welche sich von der ersteren durch ihre geringere Krystallisationsfähigkeit und durch grössere Löslichkeit unterscheidet. Doch hatte ich bei meinen ersten Versuchen diese zweite Sulfonsäure immer in so geringen Mengen erhalten, dass sich keine weiteren Untersuchungen damit anstellen liessen. Es musste also nach einem Verfahren gesucht werden, um die Bildung derselben in grösserem Masse zu bewerkstelligen.

Zu dem Zwecke wurden mehrere Kolben, die mit Aufsteigröhren versehen waren, mit je 10 gr. Bromcymol und 30 gr. schwachrauchender Nordhäuser Schwefelsäure gefüllt, und etwa 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich dabei eine schwarzbraune Flüssigkeit, die in dünnem Strahle in eine grosse Schale mit Wasser eingegossen wurde. In diese Lösung wurde nun Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion eingetragen, der gefällte schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen, und das von Farbstoffen noch etwas dunkelgefärbte Filtrat auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich dann das Barytsalz der Bromcymol (5) sulfonsäure in Nadeln fast quantitativ aus, während das Baryumsalz der Bromcymol (3) sulfonsäure in Lösung bleibt. Letztere muss nun bis zu einer bedeutenden Concentration eingedampft werden, dann aber erstarrt beim Erkalten die Flüssigkeit zu einer durchaus festen Masse, die mit blossem Auge keine Krystallform erkennen lässt, unter dem Mikroskop dagegen ein klein krystallinisches Gefüge zeigt.

Um die freie (3) Sulfonsäure zu gewinnen, zersetzte ich das Baryumsalz mit verd. Schwefelsäure und filtrirte den gefällten schwefelsauren Baryt ab. Ich erhielt dann durch Eindampfen des Filtrates die Sulfonsäure als braunes, syrupdickes Oel, das aber noch mit freier Schwefelsäure vermischt ist. Will man die Sulfonsäure auch von letzterer befreien, so neutralisirt man mit Bleicarbonat und zerlegt das gebildete Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff.

Die Bromcymol (3) sulfonsäure bildet für gewöhnlich ein braunes, dickflüssiges Oel, das aber unter Umständen Spuren von Krystallisation zeigen kann, doch war es nicht möglich einen Schmelzpunkt zu bestimmen.

In heissem Wasser ist die Säure leicht löslich, dagegen in Aether fast unlöslich.
(Unterschied von der Bromcymol(5)sulfonsäure)

Die Ausbeute der Bromcymol (3) sulfonsäure ist auch nach diesem Verfahren eine verhältnismässig geringe. Aus 50 gr. Bromcymol gewinnt man etwa 3 gr. reine Säure; die (5) Sulfonsäure tritt eben auch hier in Hauptmenge auf.

Die Salze der Bromcymol (3) sulfonsäure zeichnen sich ebenfalls durch wenig hervorragende Krystallisationsfähigkeiten aus.

---

(2) Bromcymol (3) sulfonsaures Baryum.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, so dass seine Lösung ganz eingedampft werden muss, um es in fester Form zu erhalten.

Barytbestimmung.

0,272 gr. des bei 110° C. getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen und Abrauchen mit $H_2 \quad O_4$ = 0,092 . Ba SO_4. Dies entspricht = 0,054 gr. Ba = 19,8 %.

Für die Formel:

$$(C_6 H_2 . CH_3 . C_3 H_7 . Br . SO_3)_2 Ba$$

berechnen sich 19,0% Ba.

Den gefundenen Ueberschuss an Baryum kann ich mir nur dadurch erklären, dass beim Sulfoniren nebenbei in geringer Menge eine Disulfonsäure entsteht, die dann die Monosulfonsäure verunreinigt: die Bildung

der Disulfonsäure scheint von der Concentration der angewandten Schwefelsäure abhängig zu sein.

Von weiteren Salzen habe ich noch

das bromcymol (3) sulfonsaure Blei

dargestellt. Dasselbe erhält man aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen, als einen dicken braunen Syrup, der nach längerem Erhitzen auf 100° C. zu einer festen Masse erstarrt.

(2) Bromcymol (3) sulfonchlorid.

Die Bromcymol (3) sulfonsäure wurde mit Phosphorpentachlorid in offener Schale zusammengerieben, und letzteres so lange hinzugefügt, als noch eine Einwirkung zu erkennen war. Die Masse wurde alsdann mit Aether ausgezogen, mit etwas Wasser durchgeschüttelt, die ätherische von der wässerigen Lösung getrennt, und erstere langsam abdunsten gelassen. Es resultirt das Chlorid als ein bräunlich gefärbtes Oel, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

(2) Bromcymol (3) sulfamid.

Das Sulfamid wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Sulfonchlorides. Es scheidet sich hierbei Chlorammonium aus, während das Amid in Lösung bleibt und durch Verdunstung des Aethers als eine braungefärbte ölige Masse erhalten werden kann. Bei längerem Stehen setzt das Amid kleine Kryställchen

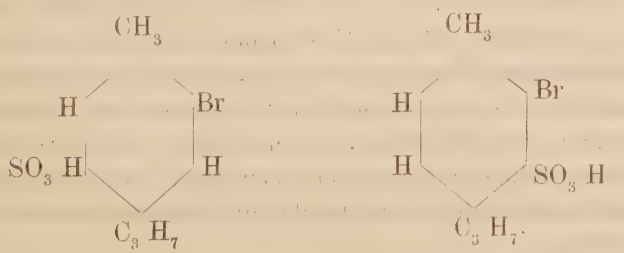
ab, doch ist es unmöglich davon einen Schmelzpunkt zu nehmen. In Alkohol ist das Amid leicht löslich.

Entbromung der beiden Sulfonsäuren.

Es haben diese Versuche den Zweck, nachzuweisen, welche Stellung die Sulfongruppen in den beiden Sulfonsäuren einnehmen. Bevor ich mich jedoch an die practische Ausführung dieser Versuche wende, sei mir ein kurzer theoretischer Ueberblick gestattet.

Lässt man in einen Kohlenwasserstoff, welcher zwei verschieden lange Seitenketten enthält, einen weiteren Substituenten eintreten, so zeigt es sich, dass die **kürzere** Seitenkette immer den dominirenden Einfluss für die Orientirung des neu eintretenden Substituenten ausübt. Führt man z. B. in p. Cymol Brom ein, so wird die Methylgruppe als die kleinere Seitenkette für den Eintritt des Bromatom's den entscheidenden Einfluss ausüben, und es in diesem Fall, da die Parastellung besetzt ist, in Orthostellung orientiren.

Im Bromcymol übt nun das Bromatom diesen dominirenden Einfluss aus, und wird deshalb eine eintretende Sulfongruppe in erster Linie in Parastellung, in zweiter Linie in Orthostellung zu sich orientiren. Man muss demnach nach diesen theoretischen Speculationen für die beiden Sulfonsäuren des (2) Bromcymols zu den folgenden Structurformeln gelangen:



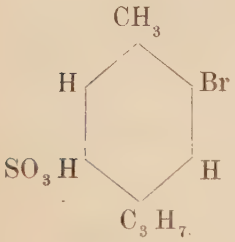
Entzieht man diesen Bromcymolsulfonsauren das Brom, so muss in beiden Fällen ein und dieselbe Cymolsulfonsäure resultiren: nemlich die Cymolsulfonsäure, in welcher die Sulfongruppe zur Methylgruppe die Metastellung einnimmt. — Als Reduktionsmittel benutzte ich Natriumamalgam.

5 gr. (2) Bromcymol (5) sulfonsäure wurden zunächst in wässerigem Alkohol gelöst, und mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in eine Flasche mit eingeschliffenen Stopfen gebracht, und hier mehrere Tage lang tüchtig durchgeschüttelt. Die alkalisch gewordene Lösung wurde zeitweilig mit Salzsäure neutralisirt. Ich erhielt dadurch das Natriumsalz einer entbromten Sulfonsäure. Das Natriumsalz wurde entwässert und mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Es restirte nach Aufnahme der Masse mit Aether und Verdunstung desselben eine braun gefärbte, ölige Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch des Bromcymol β sulfonchlorids nach Hollunderblüten besitzt und sich mit demselben auch identisch erwies (Keine Krystallisation.) Das Sulfonchlorid wurde nun mit kochendem Wasser zersetzt, eine Operation die nur sehr langsam von statten geht. Ich bekam eine syrupöse, ölige Sulfonsäure, die mit der Cymol β sulfonsäure vollständig identisch ist.

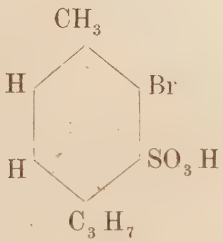
Die analoge Operation führte ich auch mit 2 gr. der (2) Bromcymol (3) sulfonsäure aus, und erhielt dabei dasselbe Sulfonchlorid und dieselbe Sulfonsäure.

Obgleich ich zur Entbromung, im Verhältniss zum Natriumamalgam, nur wenig Sulfonsäure zur Einwirkung brachte, ist es mir doch nie gelungen die Gesammtmenge der Sulfonsäure vollständig zu entbromen Zum Schluss fanden sich doch noch geringe Mengen gebromter Säure vor, welche die Ausbeute verschlechterten.

Dadurch dass beide Bromcymolsulfonsäuren die gleiche Cymol β Sulfonsäure liefern, ist sicher nachgewiesen, dass denselben folgende Stellungen zukommen müssen:



(2) Brom (5) sulfonäure.



(2) Brom (3) sulfonsäure.

Einwirkung von Brom auf (2) Bromcymol (5) sulfonsäure.

In einen Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, wurden 10 gr der Sulfonsäure in wässriger Lösung eingetragen, und hierauf Brom, in kleinem Ueberschuss über die für ein Molekül berechnete Menge, einwirken lassen. Da bei gewöhnlicher Temperatur sich keine Reaktion bemerkbar machte, so wurde das Gemisch sofort auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit war das Brom von der Flüssigkeit vollständig absorbirt worden, und die rothen Dämpfe völlig verschwunden; am Boden des Kolbens aber hatte sich eine schwere ölige Flüssigkeit abgesetzt. Dieses Oel wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen, getrocknet und hierauf direkt fraktionirt destillirt. Es entwickelten

sich während dieser Operation Dämpfe von Bromwasserstoff, wohl von Produkten herrührend, die durch Bromaufnahme in eine der Seitenketten entstanden sind. Der grösste Theil des Oeles destillirte zwischen 271 bis 275° C. (uncorr.) über.

Aus dieser Reaction geht hervor, dass das Brom auf die (2) Bromcymol (5) sulfonsäure in der gewöhnlichen Weise einwirkt, dass in einem Theil der Säure die Sulfongruppe direkt durch Brom ersetzt wird, und man muss dabei zu einem Bibromcymol gelangen, dem folgende Formel zukommt:

$$C_6 H_2 (1) CH_3 (4) C_3 H_7 (2) Br (5) Br.$$

Dieses Bibromcymol ist nun zuerst von Claus und Wimmel[1]) durch direktes Bromiren von Paracymol in Gegenwart von Jod dargestellt worden und nach Angabe dieser Chemiker zeigt dasselbe einen Siedepunkt von 272° C.

Was die Stellung der Bromatome in dieser Ver-Verbindung anbelangt, so ist durch die Arbeiten von Claus und Kirsch[2]), und desgleichen von Claus und Grätzel[3]) treffend bewiesen worden, dass die beiden Bromatome die Stellung 2 : 5, (CH_3 in 1) einnehmen.

Der Siedepunkt des durch Bromiren der (2) Bromcymol (5) sulfonsäure erhaltenen Produktes liegt zwischen 271°—275° C; es ist in Folge dessen mit aller Sicherheit anzunehmen, dass in der That das gleiche Bibromcymol vorliegt, und damit ist nun ein zweiter, directer Beweis für die Constitution unserer Säure als (2) Brom (5) Sulfonsäure geliefert.

[1]) Berl. Ber. 13. 903.
[2]) Freib. Dissert. 1884.
[3]) Freib. Dissert. 1884.

Die Stellung der Sulfongruppe in der (2) Bromcymol (5) sulfonsäure ergibt sich aus obigem Beweis von selbst.

Um das bei 271—275° C siedende Bibromcymol noch genauer zu identificiren, nahm ich eine Oxydation mittelst Chromsäure vor, um zu der von Wimmel dargestellten Bibromparatoluolpropionsäure zu gelangen.

Kam ich auch, der geringen Ausbeute wegen, zu keinem endgültigen Resultat, so will ich es doch nicht unterlassen, diesen Versuch, den Herr Prof. Claus von Herrn Seelemann mit grösseren Mengen wiederholen lässt, kurz zu erwähnen.

Die gesammte Ausbeute des bei 271—275° C. siedenden Oeles (4 gr.) wurde in 20 gr. Eisessig gelöst, die Lösung in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt und in die heisse Flüssigkeit 8 gr. Chromsäure, in 30 gr. Eisessig gelöst, eintropfen lassen. Nach beendigter Reaktion wurde die Masse mit etwa 2 Teilen Wasser verdünnt. Es bilden sich 2 Schichten, die untere ist unverändertes Bibromcymol, welches aber einen Theil der gebildeten Säure gelöst enthält; die obere Schicht ist intensiv grün gefärbt. Durch Auskochen mit Sodalösung, Filtriren dieser Lösung und nachheriges Ausfällen mittelst Salzsäure, bekam ich eine schwach gelb gefärbte, flockige Masse, die durch harzige Bestandteile stark verunreinigt war, und die einen Schmelzpunkt von 115° C. (uncorr.) zeigte. Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und Ausfällen mittelst Salzsäure, gelang es mir den Schmelzpunkt auf 135° C. zu erhöhen. Die schon ohnehin geringe Ausbeute an fester Säure war aber durch den öfteren Reinigungsprozess derart zusammengeschmolzen, dass ich auf eine weitere Verarbeitung verzichten musste.

Offenbar hatte ich es hier mit der Bibromparatoluolpropionsäure zu thun, die in reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 152°—153° C. zeigt.

Nitrirung des (2) Bromparacymols.

Von Claus und Meyer[1]) ist zuerst die Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Bibromcymol studirt worden, und hierbei ergab sich das merkwürdige Resultat, dass die Einwirkung der Salpetersäure sich auf die längere Seitenkette wirft, dieselbe glatt wegoxydirt und an Stelle derselben eine Nitrogruppe setzt obgleich doch noch am Benzolkern zwei ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Eine solche Reaktion ist bis jetzt noch an keiner ähnlichen Verbindung beobachtet worden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus unternahm ich es, zu untersuchen, ob eine derartige Salpetersäurereaktion auch bei dem Monobromcymol zu Stande komme. Ergaben meine Versuche in dieser Hinsicht auch nicht das erwartete Resultat, so führten sie doch zu einem interessanten Dinitroderivat des (2) Bromcymol's, das im Folgenden kurz beschrieben ist.

In einen Kolben, der mit langem Kühlrohr versehen war, wurden 20 gr. Bromcymol und 200 gr. rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52 gebracht. Eine Einwirkung der Salpetersäure fand schon in der Kälte statt, und wurde dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade 2- 3 Stunden lang unter-

[1]) Freib. Dissert. 1881.

stützt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in dünnem Strahle in Wasser gegossen. Am Boden des Gefässes setzte sich alsbald eine ölige, rotbraune Masse ab, die von dem Wasser getrennt, einige Zeit unter den Exsiccator gestellt wurde. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Oel dickflüssig, klebrig, und war von unzähligen kleinen Krystallnädelchen durchsetzt. Ich stellte hierauf den Versuch an, eine Trennung der Schmieren von dem festen Körper durch Destillation mit Wasserdämpfen zu bewerkstelligen. Doch scheiterte diese Operation an der zu geringen Flüchtigkeit des Körpers mit Wasserdampf. Es blieb mir deshalb nichts übrig als die Masse auf Thonplatten zu streichen. Hierbei wurden die schmierigen Bestandteile vollständig aufgesogen. Die zurückgebliebenen Krystallnadeln wurden in heissem Alkohol gelöst, und auskrystallisiren gelassen. Ihr Schmelzpunkt war nicht konstant, er lag bei 87°, 90°, 95° C., wodurch der Körper sich sofort als ein Gemenge verschiedener Substanzen dokumentirte. Die ölige, schmierige Masse habe ich bei all meinen Versuchen immer wieder erhalten, und dadurch schlechte Ausbeuten an festem Nitrokörper bekommen. Besonders reichlich tritt die Bildung derselben ein, wenn man die Salpetersäure zu lange einwirken lässt, oder wenn die Säure nicht koncentrirt genug ist: Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Oxydationsprodukt.

Um die festen Nitroverbindungen von einander zu trennen, unterwarf ich sie der fraktionirten Krystallisation, zuerst aus Alkohol und dann aus Petroleumaether. Besonders letzteres Mittel eignet sich am besten hierzu, und so gelang es mir nach oft wiederholter Fraktionirung zwei verschiedene Körper zu isoliren. Als Hauptausbeute bekam ich einen Nitrokörper vom Schmelzpunkt 97° C. (uncorr.), und nebenbei in sehr

geringen Mengen einen Körper vom Schmelzpunkt 84° C. (uncorr.)

Hiermit ist nun bewiesen, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf das (2) Bromcymol die beabsichtigte glatte Wegoxydation der Proprylgruppe und Ersatz derselben durch Nitrorest absolut nicht eingetreten ist, sonst hätte

ich zu einem Mononitrobromtoluol $C_6H_2CH_3NO_2Br$ kommen müssen, das einen Schmelzpunkt von 74—75° C. besitzt.

Einen solchen Körper habe ich unter keinen Umständen erhalten. Von der Nitroverbindung mit dem Schmp. 97°, die aus Alkohol in schönen monoklinen Prismen krystallisirt, wurden folgende Analysen ausgeführt

Stickstoffbestimmung.

Um den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen, wurden 0,282 gr. der Substanz mit Kupferoxyd in Kohlensäureatmosphäre verbrannt. Ich erhielt:

22,4 Cubikcentim. Stickstoff bei einer Temperatur von 15° C. und einem Barometerstand von 747 mm.

Hieraus berechnet man das Gewicht des Stickstoffs in Grammen nach der Formel:

$$G = \frac{V\ (h-w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ T.)}\ .\ 0{,}0012562$$

V = Volumen
h = Barometerhöhe
w = Spannung des Wasserdampfes
t = Temperatur.

Dies ergibt:

$$G = 0{,}025764\ N = 9{,}1\%\ N.$$

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Dinitrobromcymols, für dessen Zusammensetzung sich berechnen:

$$9{,}2\%\ N.$$

Brombestimmung nach Carius.

0,4125 gr. Substanz wurden mit conc. Salpetersäure und der berechneten Menge Silbersalpeter in ein Rohr eingeschlossen und einer Temperatur von 550° C. 8 Stunden lang ausgesetzt. Es wurden gefunden:

$$0{,}258\ \text{gr. Ag Br.} = 0{,}1097\ \text{gr. Br.}$$

In Prozenten ausgedrückt

$$= 26{,}5\%\ \text{Br.}$$

Es verlangt die Formel:

$$C_{10}\ H_{11}\ Br\ (NO_2)_2$$
$$26{,}4\%\ \text{Br.}$$

Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung.

0,1455 gr. Substanz wurden im offenen Rohr mit Sauerstoff verbrannt.

Gefunden wurden:

$$0{,}215\ \text{gr.}\ CO_2 = 0{,}0586\ \text{gr. C.} = 40{,}2\%\ \text{C.}$$
$$\text{und } 0{,}056\ \text{gr.}\ H_2O = 0{,}00622\ \text{gr. H.} = 4{,}2\%\ \text{H.}$$

Die Theorie verlangt für die oben gegebene Formel:

39,6% C. und 3,6% H.

Der Uebersicht wegen stelle ich alle Zahlen nochmals nebeneinander:

Berechnet für $C_{10} H_{11} Ba (NO_2)_2$	Gefunden:
9,24% N.	9,1% N.
26,4 % Br.	26,5% Br.
39,6 % C.	40,2% C.
3,63% H.	4,2% H.

Das zweite Nitroprodukt mit dem Schmelzpunkt von 84° C. (uncorr.) krystallisirt aus heissem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nädelchen.

Stickstoffbestimmung.

Bei der volumereichen Bestimmung resultirten aus 0,1415 gr Substanz 11,6 Cubiccentim. Stickstoff bei einem Barometerstand von 748 mm und einer Temperatur von 11° C. Reducirt man diese Zahlen nach der oben angegebenen Gleichung, so findet man G = 0,01356 gr. = 9,5% N.

Dieser Befund führt zu der Formel eines Dinitrobromcymol's, welches 9,2% N enthält.

Brombestimmung nach Carius.

0,154 gr. Substanz wurden mit conc. Salpetersäure und Silbernitrat 8 Stunden auf 250° C. erhitzt.

Gefunden wurden:

0,093 gr. Ag Br. = 0,0395 gr. Br. = 25, 64% Br.

Es berechnen sich für die Formel:

$C_{10} H_{11} Br (NO_2)_2$
26,4% Br.

Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung.

0,247 gr. Substanz wurden im offenen Rohr verbrannt, das Resultat war folgendes:

0,364 gr. CO_2 = 0,0992 gr. C. = 40,1% C.
0,088 gr. $H_2 O$ = 0,0097 gr. H. = 3,9% H.

Die Theorie verlangt:

39,6% C. und 3,6% H.

Wegen der geringen Menge dieses zweiten Nitrokörpers Schmp. 84° C. welche mir zur Verfügung stand, ist es mir nur möglich gewesen eine Analyse dieses Körpers zu liefern, doch stimmen die Zahlen einigermassen, so dass ich wohl behaupten darf, auch hier ein weiteres isomeres Dinitrobromcymol erhalten zu haben.

Zum Schluss will ich noch eines Nitrirungsversuches Erwähnung thun.

10 gr. Bromcymol wurden mit 100 gr. conc. Salpetersäure, die mit einem entsprechenden Volumen

Eisessig versetzt war, 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die Masse in Wasser ausgegossen, aus welchem sich ein weisser, flockiger Körper ausschied. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser war derselbe leicht rein zu erhalten und characterisirte sich als Säure: Sein Schmelzpunkt lag bei 204—205° C.

Dieser Schmelzpunkt, ebenso die Fähigkeit des Körpers, zu sublimiren, stimmt vollständig mit den Eigenschaften derjenigen Bromtoluylsäure überein, die zuerst von Landolph[1]) dargestellt wurde, und der die Formel:

$$C_6 H_3 . CH_3 . Br . CO . OH$$
(1) (2) (4)

zukommt.

Die Salpetersäure hat demnach hier in Eisessiglösung ganz auffallender Weise ausschliesslich eine **oxydirende** Wirkung ausgeübt.

Einwirkung von Brom auf p. Cymol sulfonsäure

Der folgende Versuch hatte den Zweck zu versuchen, ob sich das zweite Monobromderivat des p-Cymols des (3) Bromparacymol aus der β Sulfonsäure des p-Cymols in guter Ausbeute erhalten liesse.

Die wässerige Lösung der p. Cymol (3) sulfonsäure wurde mit der berechneten Menge Brom behandelt. Dabei schied sich nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, dessen Menge jedoch nur dem kleinsten Teile der angewandten Sulfonsäure entsprach. Dasselbe wurde von der wässer-

[1]) Berl. Ber. V. 268.

igen Flüssigkeit getrennt, und nach der Destillation mit Wasserdämpfen direkt fraktionirt. Die Flüssigkeit destillirte ununterbrochen von 220 — 250° C. über, ohne dass sich ein constanter Siedepunkt — wenigstens bei Anwendung der geringen mir zu Gebote stehenden Mengen — erkennen liess. Jedenfalls hatte ich kein reines (3) Bromcymol vor mir, sondern es hat aller Wahrscheinlichkeit nach eine weitergehende Bromirung stattgefunden.

Der von 220—230°C. überdestillirte Theil wurde einer Sulfonirung mittelst Nordhäuser Schwefelsäure unterworfen.

Es resultirte eine Sulfonsäure, welche nur schwierig krystallisirte, und deren Schmelzpunkt ich zu 75° C. (uncorr.) bestimmte. Die eingehende Untersuchung dieser Säure habe ich aus Mangel an Material aufgeben müssen.

Ich untersuchte hierauf die oben erwähnte wässerige Lösung, aus der das (3) Bromcymol sich ausgeschieden hatte. Dieselbe wurde genügend eingedampft, und dann zum Erkalten hingestellt, worauf eine Sulfonsäure auskrystallisirte in Form von glänzenden, farblosen Blättchen, die den Schmelzpunkt von 180° C. (uncorr.) zeigten. Aus diesen Thatsachen ist zu ersehen, dass das Brom auf die p-Cymol (3) sulfonsäure in zweifacher Richtung eingewirkt hat:

1) wurde die Sulfongruppe direkt durch Brom ersetzt und damit das (3) Bromcymol gebildet;

2) wurde ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Brom ersetzt, und somit eine gebromte p. Cymolsulfonsäure geliefert. Offenbar wird, der gewöhnlichen Substitutionsregel entsprechend, das Bromatom in Meta-

stellung zur Sulfongruppe getreten sein, so dass in der bei 180° C. schmelzenden Säure die

para-Cymol (5) brom (3) sulfonsäure

repräsentirt sein wird.

Die eingehendere Untersuchung dieser zuletzt erwähnten Bromcymolsulfonsäuren — sowohl der aus dem (3) Bromcymol durch Sulfoniren entstehenden, wie derjenigen, welche durch Bromiren der p-Cymol (3) sulfonsäure gebildet wird — hat im hiesigen Laboratorium Herr Martini übernommon.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Ich komme hiermit der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt, für die mir bei meinen Arbeiten stets in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Februar 1887.

Adolf Christ.